

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001316753  
PUBLICATION DATE : 16-11-01

APPLICATION DATE : 10-05-00  
APPLICATION NUMBER : 2000137672

APPLICANT : JAPAN STEEL WORKS LTD:THE;

INVENTOR : UCHIDA RYOHEI;

INT.CL. : C22C 23/02 B22D 17/00 C22C 1/02

TITLE : MAGNESIUM ALLOY AND MAGNESIUM ALLOY MEMBER EXCELLENT IN  
CORROSION RESISTANCE AND HEAT RESISTANCE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat resistant magnesium alloy and a heat resistant member thereof excellent in strength and corrosion resistance.

SOLUTION: This magnesium alloy has a composition containing 6.0 to 8.0% Al, 2.0 to 4.0% Ca, 0.1 to 0.8% Mn, 0.001 to 0.05% Sr, 0 to 0.5% Si and 0 to 0.5% Zn, and the balance Mg with inevitable impurities. The heat resistant member is obtained by subjecting the same to injection molding into a die in a half-melted state with a solid phase ratio of  $\leq 50\%$ . In this way, the magnesium alloy having excellent strength and heat resistance equal to those of the conventional material can be obtained. The alloy is also excellent in castability, and the heat resistant member excellent in those characteristics can easily be obtained.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316753

(P2001-316753A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001.11.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターミナル\* (参考)

C 2 2 C 23/02

C 2 2 C 23/02

B 2 2 D 17/00

B 2 2 D 17/00

Z

C 2 2 C 1/02

5 0 3

C 2 2 C 1/02

5 0 3 L

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-137672(P2000-137672)

(22) 出願日 平成12年5月10日 (2000.5.10)

(71) 出願人 000004215

株式会社日本製鋼所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72) 発明者 附田 之欣

広島県広島市安芸区船越南1丁目6番1号

株式会社日本製鋼所内

(72) 発明者 前原 明弘

広島県広島市安芸区船越南1丁目6番1号

株式会社日本製鋼所内

(72) 発明者 内田 良平

広島県広島市安芸区船越南1丁目6番1号

株式会社日本製鋼所内

(74) 代理人 100091926

弁理士 横井 幸喜

(54) 【発明の名称】 耐食性および耐熱性に優れたマグネシウム合金およびマグネシウム合金部材

(57) 【要約】

【課題】 強度、耐食性に優れた耐熱性マグネシウム合金および該耐熱性部材を得る。

【解決手段】 Al: 6.0~8.0%、Ca: 2.0~4.0%、Mn: 0.1~0.8%、Sr: 0.001~0.05%、Si: 0~0.5%、Zn: 0~0.5%を含有し、残部がMgおよび不可避的不純物からなるマグネシウム合金。これを固相率50%以下の半溶融状態で金型に射出して成形した耐熱性部材。

【効果】 従来材と同等の優れた強度及び耐熱性を有し、かつ耐食性が大幅に向上したマグネシウム合金が得られる。該合金は鋳造性にも優れており、これら特性に優れた耐熱性部材を容易に得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al: 6.0~8.0質量%、Ca: 2.0~4.0質量%、Mn: 0.1~0.8質量%、Sr: 0.001~0.05質量%、Si: 0~0.5質量%、Zn: 0~0.5質量%を含有し、残部がMgおよび不可避的不純物からなることを特徴とする耐食性および耐熱性に優れたマグネシウム合金

【請求項2】 不可避不純物のうち、Cu、Ni、Fe、Clの1種以上において、Cu: 0.01質量%以下、Ni: 0.001質量%以下、Fe: 0.004質量%以下、Cl: 0.003質量%以下を許容含有量とすることを特徴とする請求項1記載の耐食性および耐熱性に優れたマグネシウム合金

【請求項3】 請求項1または2に記載の合金からなり、固相率50%以下の完全溶融あるいは半溶融状態で金型に射出して成形されたことを特徴とする耐食性および耐熱性に優れたマグネシウム合金部材

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた耐食性、耐熱性ととも、良好な鋳造性を有し、金属射出成形、ダイカスト、スクイズキャストなどの各種高圧鋳造法に適したマグネシウム合金と、該合金を用いてこれら高圧鋳造法により作製されるマグネシウム合金部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】マグネシウム合金は軽量で室温強度だけでなく高温での強度にも優れており、各種用途への適用が期待されている。例えば、自動車分野で実用化が期待されているトランスミッションケースやオイルパンなどの耐食性に優れた耐熱性部材をマグネシウム合金で製造することができ、車体の軽量化が達成される結果、燃費の向上が期待でき、地球温暖化の抑制に貢献できる。また、家電分野においては内部に光源を有する液晶プロジェクターなどの耐食性ととも耐熱性を必要とするマグネシウム合金製筐体を製造できるため、高強度のポータブル機器の拡大に貢献できる。その他、電動工具やレジヤ用品などの耐食性ととも耐熱性を必要とする軽量部材への適用が期待される。

【0003】従来この種のマグネシウム合金としては、AS系合金(AS41、AS21)とAE系合金(AE42)が代表的である。さらに実用化はされていないが、以下の各種合金が提案されている。なお、下記合金の成分量はいずれも質量%で示されている。

(1) Al: 1~6%、Ca: 0.5~4%、Si: 0.5~1.5%、Mn: 0.15~0.5%、Zn: 0.1~0.3%を含むMg合金(特公平3-17890号公報)。

(2) Al: 2~10%、Ca: 1.4~10%、Ca/Al $\geq$ 0.7、Si、Zn:  $\leq$ 2%、希土類元素:  $\leq$

4%を含むMg合金(特開平6-25790号公報)。

(3) Al: 5~10%、Si: 0.2~1.0%、Ca: 0.05~0.5%、Sr:  $\leq$ 0.1%を含むMg合金(特開平9-104942号公報)。

(4) Al: 2~10%、Ca: 1.0~10%、Si、Mn、Zn、Zrの少なくとも一種:  $\leq$ 2%、希土類元素:  $\leq$ 4%を含むMg合金(特開平9-271919号公報)。

(5) Al: 2~6%、Ca: 0.5~4%、Ca/Al $\leq$ 0.8、Sr:  $\leq$ 0.15%を含むMg合金(特開平9-272945号公報)。

【0004】上記各合金における成分元素の作用(添加理由)は、概ね以下のとおりである。AlはMgとの間で硬い金属間化合物(Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>)を形成し、その分散強化により合金の耐力および引張強さを高める。CaはAlあるいはMgとの間で高融点の金属間化合物を形成し、引張強さとクリープ抵抗性を高める。SiはMgとの間で高融点の金属間化合物(Mg<sub>2</sub>Si)を形成し、引張強さとクリープ抵抗性を高める。Znは時効硬化能を向上させ、強度の向上に寄与する。希土類元素(主としてミッシュメタル)はAlとの間で金属間化合物を形成し、高温の破断伸びとともにクリープ抵抗性を向上させる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記した従来のマグネシウム合金では、強度やクリープ特性を向上させるために組成の調整が図られているが、その反面で強度、クリープ特性のいずれかや、鋳造性、耐食性に悪影響が生じる結果を招いてしまっている。例えば、各合金では、強度を向上させるためにAlやZnを含有させているが、Alを多く添加すると、低融点でかつ脆い金属間化合物であるMg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>を増加させるため、靱性の低下とともにクリープ抵抗性を低下させてしまう。また、Znを多く添加すると、クリープ抵抗性を低下させる上、鋳造割れ感受性が高くなる。また、希土類元素はクリープ特性の向上には効果があるが、材料コスト高を招く上、酸化し易いため金型へ焼き付きやすくなるという問題がある。CaやSiは、引張強さとともにクリープ特性を向上させる作用があるが、Caを多く添加すると靱性を低下させる上、鋳造割れ感受性が高くなる。さらに添加量の増大とともに耐食性が急激に劣化する。特に、Mg-Al-Ca合金は、希土類元素を含まない低コスト耐熱合金として期待されるが、十分なクリープ特性を得るために必要な2質量%以上のCaを含有すると、耐食性を著しく劣化させるという欠点を有している。また、SiはCaとの間で化合物を形成しやすく、溶解途中で多量に晶出して溶解歩留まりが低下するので、前記した作用(引張強さとクリープ特性の向上作用)を効果的に得ることができない。以上のように、従来のマグネシウム合金では、引張り強度、高温クリープ

特性、耐食性、鋳造性のいずれかの点において、満足できる特性を有しておらず、前述した用途における要求特性を十分に満たすには至っていない。さらに、従来合金は一般に高融点であるため、溶解温度を高くする必要があるので溶湯が燃えやすく、固相線温度も高いため溶湯の流動性が悪く、鋳造欠陥が生じやすかった。そのため、実用部品として機能するに至っていなかった。

【0006】本発明は上記のような従来合金の課題を解決するためになされたものであり、特に従来は、ほとんど検討されていなかった耐食性に着目し合金設計を行い、低い溶解温度でも健全な鋳造性を確保するとともに、優れた高温におけるクリープ抵抗性を有するマグネシウム合金と、それを用いて製造される耐熱部材を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の耐食性および耐熱性に優れたマグネシウム合金のうち第1の発明は、Al: 6.0~8.0質量%、Ca: 2.0~4.0質量%、Mn: 0.1~0.8質量%、Sr: 0.001~0.05質量%、Si: 0~0.5質量%、Zn: 0~0.5質量%を含有し、残部がMgおよび不可避的不純物からなることを特徴とする。

【0008】第2の発明の耐食性および耐熱性に優れたマグネシウム合金は、第1の発明において、不可避的不純物のうち、Cu、Ni、Fe、Clの1種以上において、Cu: 0.01質量%以下、Ni: 0.001質量%以下、Fe: 0.004質量%以下、Cl: 0.003質量%以下を許容含有量とすることを特徴とする。

【0009】第3の発明の耐食性および耐熱性に優れたマグネシウム合金部材は、上記第1または第2の発明のマグネシウム合金からなり、固相率50%以下の完全溶融あるいは半溶融状態で金型に射出して成形されたことを特徴とする。

【0010】以下に本発明のマグネシウム合金成分の作用およびその含有量の限定理由について説明する。なお各成分の含有量は質量%で示されている。Al: 6.0~8.0% AlはMg母相には、ほとんど固溶せず、Mg初晶の凝固前面に濃縮される結果、MgあるいはCaとの共晶化合物が形成されるまで、良好な流動性が得られる。このとき、Alが6%未満では高融点であるため、合金溶製時や鋳造時の溶解温度を高くする必要があり作業性が低下する。また、8%を越えると金属間化合物が増加するため、靱性の低下、さらに鋳造割れ感受性が増加する。このため、Al含有量を6.0~8.0%の範囲に限定する。

【0011】Ca: 2.0~4.0%

CaはMgおよびAlとの間で金属間化合物を形成し、主として結晶粒界にネットワーク状に晶出し、これが転位の上昇運動に対する障害物として作用し、引張強さの

向上、クリープ変形の抵抗性を高める。このとき、Ca含有量が2%未満では効果が充分ではなく、一方、4%を越えると鋳造割れが発生しやすくなり、耐食性も低下する。このため、Caの含有量を2.0~4.0%に限定する。

【0012】Mn: 0.1~0.8%

MnはAlと化合して金属間化合物を形成し、不純物元素であるFeを固溶することにより、耐食性の劣化を抑制する。このとき、0.1%未満では効果が充分ではなく、一方、0.8%を越えると溶解歩留まりが劣化する。このため、Mnの含有量を0.1~0.8%に限定する。なお、同様の理由で、下限を0.15%、上限を0.75%に限定するのが望ましい。

【0013】Sr: 0.001~0.05%

微量添加されるSrは、粒界の晶出物に固溶することで高いクリープ抵抗性を保持したまま、晶出物の耐食性を飛躍的に向上させる作用を有しており、Ca含有による耐食性の低下を排除する。このとき、Srの含有が0.001%未満では耐食性が充分ではなく、一方、0.05%を越えても溶湯中への溶解歩留まりが低下して効果の向上が望めないため、Srの含有量を0.001~0.05%とする。なお、同様の理由で、下限を0.002%、上限を0.04%に限定するのが望ましい。

【0014】Si: 0~0.5%

Zn: 0~0.5%

SiとZnは、いずれも融点を低下させるので、所望により一方または両方を含有させることができる。ただし、それぞれ0.5%を越えて含有させるとクリープ抵抗性を低下させるので、上限を0.5%とする。

【0015】Cu: 0.01質量%以下

Ni: 0.001質量%以下

Fe: 0.004質量%以下

Cl: 0.003質量%以下

これら元素は、マグネシウム合金の不可避的不純物として扱われるものであるが、耐食性に悪影響を与える元素であるため、極力含有量を少なくするのが望ましい。工業性を考慮すればCu: 0.01%以下、Ni: 0.001%以下、Fe: 0.004%以下、Cl: 0.003%以下の1種以上を許容含有量とするのが望ましく、さらに、これら元素の全てにおいて上記許容含有量を満たすのが一層望ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のマグネシウム合金は、上記成分範囲を目標値として溶製されるが、本発明としては溶製方法が特に限定されるものではなく、一般に用いられている方法を採用することができる。溶製されたマグネシウム合金は、溶湯のまま、または一旦スラブとした後、後工程である鋳造工程に供することができる。鋳造工程における鋳造方法としては、一般に知られている各種方法を採用することができるが、本発明のマグネシ

ウム合金は優れた鋳造性を有しているので、鋳造性への要求は高いものの高品質材を得ることができるダイキャスト、スクイズキャスト、金属射出成形法などの高圧鋳造法に好適な材料である。これら鋳造法での条件は本発明としては特に限定されるものではないが、半熔融成形では、熔融金属の固相率を50%以下とするのが望ましい。これは、固相率が50%を越えると鋳造性が良好な本発明の合金によっても溶湯の流動性が低くなって良好な成形が困難になるおそれがあるためである。

【0017】上記の高圧鋳造法では、溶解した合金（半熔融の場合も含む）が高い流動性を有するので、薄肉の製品に成形する際にも湯流れよく鋳造でき、高い製品歩留りが得られる。また得られた部材は、良好な湯流れによって欠陥が少なく、高強度材においても優れた特性が確保される。したがって、本発明合金による成形性品は、各種用途において軽量、高強度で高温特性に、耐食性に優れた部材として使用することができる。したがって、これら特性が要求される自動車用部品や各種ポータブル機器への使用量の拡大が期待でき、さらに電動工具やレジャー用品等への用途の拡大も期待される。しかも、これらのマグネシウム合金製品は、従来のプラスチック製品に比べてリサイクル可能であり、地球環境の保全に貢献できる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。鋳造には高圧鋳造法の一つである金属射出成形法（型締め力450t）を採用した。発明合金および比較としての従来合金インゴットを溶製後、切削により各種原料チップを作製した。原料チップの化学分析結果と鋳造性を表1に示す。鋳造は、成形条件のうち金型温度（443K）、射出速度（1.7m/s）を一定にして、各試験片の成分に合わせてそれぞれが同等の固相率（約0%）となるようにシリング温度のみを変化させ（853～903K）、平行部直径6mmのクリープ試験片と肉厚2mmの平板（塩水噴霧試験片）を作製した。

【0019】上記平板に対し塩水噴霧試験を行い、100時間の塩水噴霧試験前後の重量減から腐食速度を算出した。試験は各試験について3回を行い、その結果得られた腐食速度の平均値を表2に示した。図1～3には、各試験片における腐食速度の上下限値と平均値を示した。図1は、従来合金におけるCa含有量と腐食速度との関係を示すものであり、耐食性に及ぼすCa含有量の影響が示されている。すなわち、Ca量が2質量%を越えると耐食性が大幅に劣化しており、従来合金ではクリープ特性の向上に必要なCa量を含ませると良好な耐食性

を確保できないことが分かる。図2は、耐食性におよぼすAl添加量の影響を示すものである。Caを含まないMg-Al系合金の耐食性は、Al含有量の増加とともに向上することが知られているが、クリープ抵抗性を高めるために3質量%程度のCaを共存させると、Al量を増やしても耐食性の改善が認められない。すなわち、従来材においては、クリープ特性を向上させるCa含有のマグネシウム合金では、Alの増量によっても良好な耐食性を得ることが難しい。図3は、Ca含有Mg合金において、微量元素であるSr、Ba、Si、Zn、Mmの添加が耐食性に及ぼす影響を示している。この図より、Srの微量添加が耐食性を飛躍的に向上させることがわかる。なお、高価なMmの添加もその他の微量元素に比べて耐食性改善に有効であるが、1質量%の添加においても、耐食性は実用的なレベルには達しておらず、コストの割に効果が少なく、しかも前述したように金型への焼き付き現象が見られた。すなわち、本発明においてのみ、Caを3%程度含有していても良好な耐食性を確保することができる。

【0020】また、各クリープ試験片について、負荷応力および試験温度を変えてクリープ試験を行い、その際の最小クリープ速度を求めた。表2には、負荷応力70MPa、試験温度423Kにおける最小クリープ速度を示している。図4では、試験温度423Kにおける、最小クリープ速度と負荷応力との関係を示している。この図を基に、Caを添加していないAE42と、Caを3%程度含有する試験片とを比較すると、両者は低応力側ではほぼ同等のクリープ特性を有しているが、負荷応力が増すに連れてCaを含有する試験片の方がクリープ特性について優位性が顕著になってくる。また、Srを含有する試験片においては、Srの含有によってクリープ特性に悪影響が生じていることはなく、Caによるクリープ特性の改善効果が出現している。図5では、負荷応力50MPaにおける、最小クリープ速度と試験温度との関係を示している。この図から明らかなように、試験温度に拘わらず、各試験片は同等のクリープ特性を示しており、図4の結果と合わせれば、Caの含有は、高応力側でのクリープ特性の改善、すなわちクリープ強度の向上に効果があることが分かる。なお、実施例には金属射出成形法に関するデータを示したが、健全な成形性が確保される射出前の固相率が50%以下であれば、その他の高圧鋳造法であるダイキャストやスクウィーズなどにも本発明合金の適用が可能である。

【0021】

【表1】

種 別	材質コード	試験成分(質量%)													鑄造性
		Al	Ca	Mn	Sr	Ba	Si	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Cl	Mg	
比較例1	ACa60	6.1	—	0.29	—	—	—	—	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
比較例2	ACa61	6.2	1.2	0.24	—	—	—	—	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
比較例3	ACa62	6.2	1.9	0.32	—	—	—	—	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
比較例4	ACa63	6.1	3.1	0.23	—	—	—	—	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
比較例5	ACa43	4.0	3.0	0.26	—	—	—	—	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
比較例6	ACa53	4.9	3.0	0.24	—	—	—	—	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
比較例7	ACa73	6.8	3.0	0.20	—	—	—	—	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
比較例8	ACa83	7.8	3.1	0.21	—	—	—	—	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
実施例1	ACaSr6350p	6.2	3.0	0.24	0.006	—	—	—	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
実施例2	ACaSr63300p	6.1	3.2	0.26	0.031	—	—	—	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
比較例9	ACaBa6350p	6.1	2.9	0.20	—	0.005	—	—	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
比較例10	ACaS6302	6.2	3.0	0.21	—	—	0.16	—	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
比較例11	ACaZ6302	6.1	3.1	0.23	—	—	—	0.21	—	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
比較例12	ACaE631	6.2	3.1	0.16	—	—	—	—	1.14	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好
比較例13	AE42	4.3	—	0.28	—	—	—	—	2.91	≤0.01	≤0.001	≤0.004	≤0.003	残	良好

種別	材質コード	耐食性 (腐食速度*)	クリープ特性 (最小クリープ速度*)
比較例1	ACa60	0.07	$8.73 \times 10^{-7}$
比較例2	ACa61	0.08	$9.73 \times 10^{-10}$
比較例3	ACa62	1.96	
比較例4	ACa63	2.24	$3.77 \times 10^{-10}$
比較例5	ACa43	7.39	
比較例6	ACa53	9.84	
比較例7	ACa73	6.44	
比較例8	ACa83	5.47	
実施例1	ACaSr6350p	0.08	$2.76 \times 10^{-10}$
実施例2	ACaSr63300p	0.08	$3.27 \times 10^{-10}$
比較例9	ACaBa6350p	7.58	
比較例10	ACaS6302	4.16	
比較例11	ACaZ6302	2.59	
比較例12	ACaE631	0.32	
比較例13	AE42	0.06	$1.15 \times 10^{-9}$

腐食速度:  $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{日}$ 

クリープ特性: 負荷応力70MPa、試験温度423K

## 【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のマグネシウム合金によれば、Al: 6.0~8.0質量%、Ca: 2.0~4.0質量%、Mn: 0.1~0.8質量%、Sr: 0.001~0.05質量%、Si: 0~0.5質量%、Zn: 0~0.5質量%を含有し、残部がMgおよび不可避的不純物からなるので、引張り強度、耐熱性および耐食性に優れた特性を有している。しかも鍛造性が良好であるので、製造が容易であり、また、鍛造欠陥なく鍛造品を得ることができる。また、本発明のマグネシウム合金材は、上記合金を固相率50%以下の半熔融状態で金型内に射出する射出成形によって得るので、良好な機械的特性を有しており、また軽量化も容易である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 従来のマグネシウム合金試験片における耐食性におよぼすCa含有量の影響を示すグラフである。

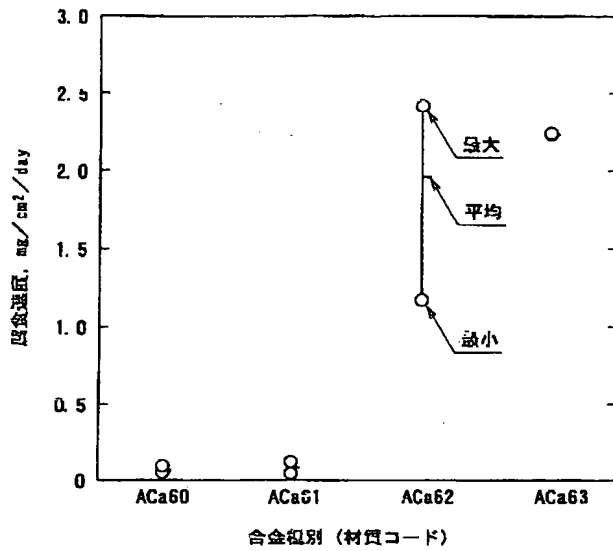
【図2】 従来のマグネシウム合金試験片における耐食性におよぼすAl含有量の影響を示すグラフである。

【図3】 マグネシウム合金試験片における耐食性におよぼすSr、Ba、Mm、Si、Zn添加の影響を示すグラフである。

【図4】 マグネシウム合金試験片について、試験温度423Kにおける最小クリープ速度と負荷応力との関係を示すグラフである。

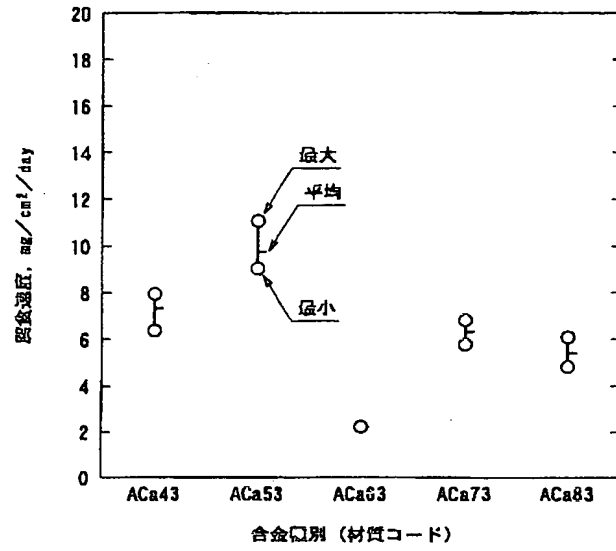
【図5】 マグネシウム合金試験片について、負荷応力50MPaにおける最小クリープ速度と試験温度との関係を示すグラフである。

【図1】



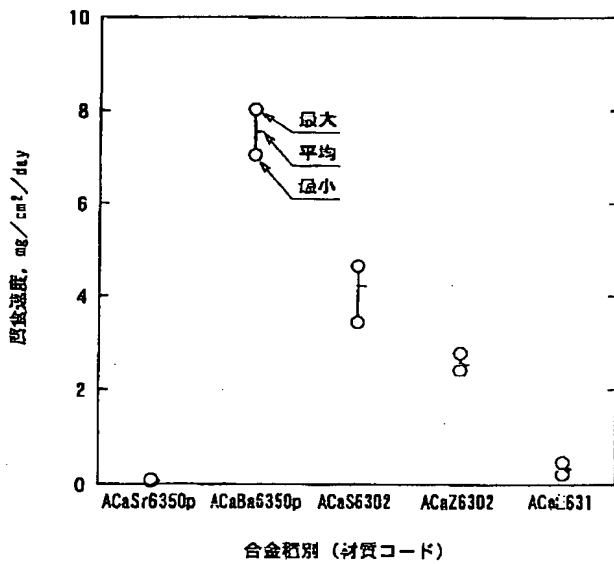
耐食性に及ぼすCa含有量の影響

【図2】



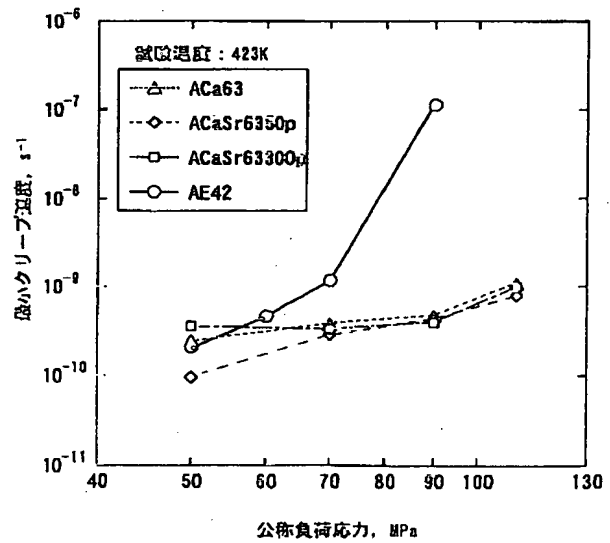
耐食性に及ぼすAl含有量の影響

【図3】



耐食性に及ぼす添加元素の影響

【図4】



最小クリープ速度の応力依存性



【図5】

